

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 7 - 9 8 3 0 9	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 98309
(43) 【公開日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 4 月 1 1 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) April 11 day
(54) 【発明の名称】 水分インジケータと水分インジケータ用インキ組成物	(54) [Title of Invention] WATER INDICATOR AND INK COMPOSITION FOR WATER INDICATOR
(51) 【国際特許分類第 6 版】 G01N 31/22 121 D 21/81	(51) [International Patent Classification 6th Edition] G01N 31/22 121 D 21/81
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 4	[Number of Claims] 4
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 11	[Number of Pages in Document] 11
(21) 【出願番号】 特願平 5 - 2 4 1 8 6 1	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 241861
(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 9 月 2 8 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) September 28 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000003193	[Applicant Code] 00000 31 93
【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社	[Name] TOPPAN PRINTING CO. LTD. (DB 69-053-6271)
【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号	[Address] Tokyo Taito-ku Taito 1-5-1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 飯塚 顕至	[Name] Iizuka Akira reaching
【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内	[Address] Inside of Tokyo Taito-ku Taito 1-5-1 Toppan Printing Co. Ltd. (DB 69-053-6271)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 渡辺 二郎	[Name] Watanabe Jiro
【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内	[Address] Inside of Tokyo Taito-ku Taito 1-5-1 Toppan Printing Co. Ltd. (DB 69-053-6271)
(74) 【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

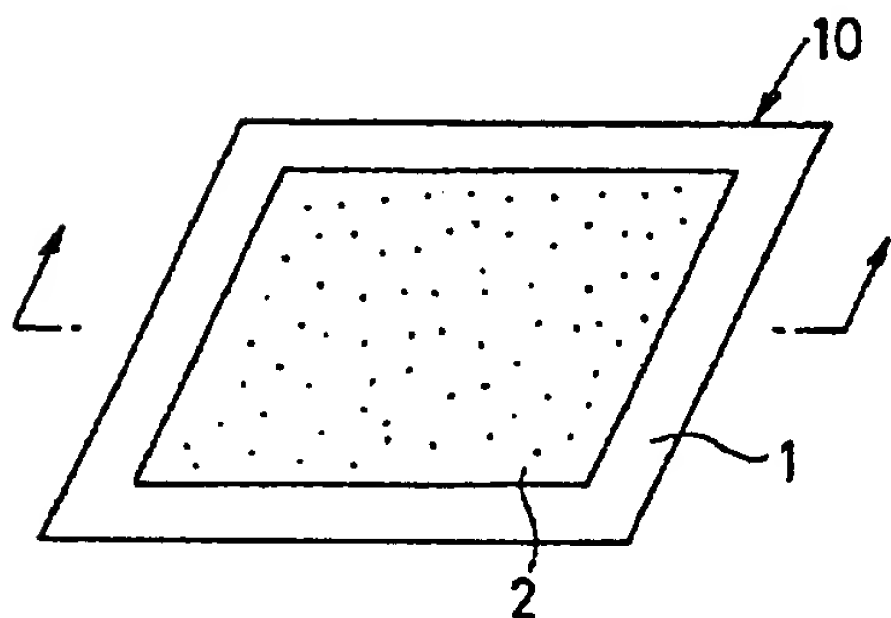
【弁理士】

## (57) 【要約】

【目的】 精密電子機器等の内部に取付けられ水没や水濡れの履歴情報を確実に残すことが可能な水分インジケータとこの水分インジケータの製造に利用される水分インジケータ用インキ組成物を提供すること。

【構成】 この水分インジケータ10は、高分子結着剤21とこの中に均一に分散された可視光線の波長以上の粒径（平均粒径：1.2 $\mu$ m）を有する水溶性染料粒子22と酸化チタン粉末23を主成分とする被膜2がフィルム1上に設けられたことを特徴とする。そして、上記被膜が水分と接触しない限り被膜内の染料粒子の分散状態が初期状態に保持されるため被膜の色は低濃度を呈する。一方、水分に触れると染料が溶解して分子状に分散されるため被膜の色は高濃度に変化しそれにより水濡れの事実を管理できる。また、周囲が乾燥状態になっても被膜内に侵入した水分は酸化チタン粉末に吸着されるため被膜濃度は略一定に保持される。

1:フィルム  
2:被膜  
10:水分インジケータ



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分に触れたことを色変化により表示する水分インジケータにおいて、

高分子結着剤とこの高分子結着剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子とを主成分とした被膜を支持

[Patent Attorney]

## (57) [Abstract]

[Objective] It is installed in precision electronic equipment or other inside and offer ink composition for water indicator which is utilized in production of water indicator and this water indicator whose it is possible to leave history information of submerging and wetting securely.

[Constitution] As for this moisture indicator 10, it designates that it can provide coating 2 which designates water soluble dye particle 22 and titanium dioxide powder 23 which possess polymer adhesive 21 and the particle diameter (average particle diameter: 1.2  $\mu$ m) of wavelength or more of visible light which is dispersed to uniform among these as main component on film 1 as feature. If and, above-mentioned coating does not contact with moisture, because dispersed state of dye particle inside coating is kept in initial state, color of coating displays low concentration. On one hand, when it touches to moisture, dye melting, because it is dispersed to molecular, color of coating can change in the high concentration and can manage fact of wetting with that. In addition, periphery becoming in dry state, as for moisture which invaded inside coating because it is adsorbed into titanium dioxide powder, as for the coating concentration almost it is kept uniformly.

## [Claim(s)]

[Claim 1] In water indicator which is indicated touching to water with color change,

Moisture indicator which designates that coating which as main component designates water soluble dye particle which possesses particle diameter of wavelength or more of the polymer

体上に具備することを特徴とする水分インジケータ。

【請求項2】上記水溶性染料粒子の平均粒径が0.5  $\mu$ m ~ 10.0  $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の水分インジケータ。

【請求項3】非水系溶剤と、この非水系溶剤中に溶解された高分子結着剤と、上記非水系溶剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子を含有することを特徴とする水分インジケータ用インキ組成物。

【請求項4】上記水溶性染料粒子の平均粒径が0.5  $\mu$ m ~ 10.0  $\mu$ mであることを特徴とする請求項3記載の水分インジケータ用インキ組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、精密電子機器等の内部に取付けられ精密電子機器等の水没判定や水濡れ履歴検査等に利用される水分インジケータに係り、特に、水没や水濡れの履歴情報を確実に残すことが可能な水分インジケータとこの水分インジケータの製造に利用される水分インジケータ用インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】精密電子機器等には多数の電子部品や金属導体が搭載されているが、精密電子機器等が水没したりその内部に水が侵入して電子部品等が水分に触れたりすると正常な電気特性が失われて誤動作を生じることがある。

【0003】そこで、従来においては精密電子機器等の内部に水分インジケータを取付け、この水分インジケータの色変化により精密電子機器等の水没判定や水濡れ履歴を検査する方法が考えられている。

【0004】このような水分インジケータとしてコバルト塩の色変化を利用したものが知られている。すなわち、コバルト塩はそのコバルトイオンの周囲に配位している水分子の数が多いものは赤色、少ないものは青色に変

adhesive and organic or inorganic filler and visible light which are respectively dispersed to this polymer binding resident in inside is possessed on support as feature.

[Claim 2] Water indicator which is stated in Claim 1 which designates that average particle diameter of above-mentioned water soluble dye particle is 0.5  $\mu$ m to 10.0  $\mu$ m as feature.

[Claim 3] Ink composition for moisture indicator which designates that water soluble dye particle which possesses particle diameter of wavelength or more of organic or inorganic filler and the visible light which are respectively dispersed in polymer adhesive and the above-mentioned nonaqueous solvent which are melted in nonaqueous solvent and this nonaqueous solvent is contained as feature.

[Claim 4] Ink composition for water indicator which is stated in Claim 3 which designates that average particle diameter of above-mentioned water soluble dye particle is 0.5  $\mu$ m to 10.0  $\mu$ m as feature.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is installed in precision electronic equipment or other inside and relates to water indicator which is utilized in precision electronic equipment or other submerging decision and wetting history inspection etc, especially, it is something regarding ink composition for water indicator which is utilized in production of water indicator and this water indicator whose it is possible to leave history information of submerging and wetting securely.

[0002]

[Prior Art] Multiple electronic part and metal conductor are installed in precision electronic equipment etc, but precision electronic equipment etc submerges and/or when water invading interior, electronic part etc touches to water, normal electrical property being lost, there are times when their function is caused.

[0003] Then, water indicator is installed in precision electronic equipment or other inside in past, method which inspects precision electronic equipment or other submerging decision and wetting history with color change of this water indicator is thought.

[0004] Those which utilize color change of cobalt salt as this kind of moisture indicator are known. As for namely, cobalt salt in periphery of cobalt ion as for those where the quantity of water molecule which coordination has been done is many red

化する。例えば、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は淡赤色、 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は桃色、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は淡赤紫色、 $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は暗青紫色、 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は青紫色、及び、無水物( $\text{CoCl}_2$ )は淡青色を示す。そこで、コバルト塩を含むインジケータを上記精密電子機器等の内部に取付けた場合、侵入した水分の量に応じてこのインジケータの色彩が変化するため、精密電子機器等の水没判定や水濡れ履歴を検査できるとされていた。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】ところで、コバルト塩は大気中の温度や湿度の影響に敏感に反応するため、水没等の事実の有無に係わらず大気中の湿度等の影響により淡赤色から青色へ、またその逆についても簡単に可逆変化を起こしてしまう。

【0006】このため、上記コバルト塩を利用したインジケータにおいては、精密電子機器等の水没や水濡れの事実を正確に反映しないと共に、水没や水濡れの履歴情報を残すことも困難となる、すなわちメモリー性を有さない問題点があった。

【0007】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、周囲の湿度等の影響を受け難くかつ水没や水濡れの履歴情報を確実に残すことが可能な(すなわちメモリー性を有する)水分インジケータとこの水分インジケータの製造に利用される水分インジケータ用インキ組成物を提供することにある。

【0008】このような技術的背景の下、本発明者等は上記コバルト塩に代えて水溶性染料の適用を試みた。すなわち、水溶性染料の粒径と色濃度との関係を各種実験を繰返しながら詳細に調べたところ、この水溶性染料粒子の色濃度は、その粒径が可視光線の波長以上の場合に低く、この染料が水中に分散する等分子状態で分散した場合に高濃度となる特性を有しており、かつ、上記分散状態が保持される限りその色濃度は湿度等の影響を受け難いことを見出だした。

【0009】本発明はこのような発見に基づき完成され

color, as for little ones it changes in blue. As for for example  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as for light red color and  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as for peach color and the  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pale red violet, as for  $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  darkness blue violet, as for the  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as for blue violet, and anhydride ( $\text{CoCl}_2$ ) pale blue is shown. Then, when indicator which includes cobalt salt is installed in the above-mentioned precision electronic equipment or other inside, because color of this indicator changes according to quantity of moisture which invaded, it was assumed that precision electronic equipment or other submerging decision and wetting history can be inspected.

#### [0005]

[Problems to be Solved by the Invention] By way, as for cobalt salt in order to react sensitively to the influence of temperature and humidity in atmosphere, without relating to presence or absence of submerging or other fact, reversible change happens simply with humidity or other influence in atmosphere, from light red color in addition concerning that opposite to blue and finishes.

[0006] Because of this, as fact of precision electronic equipment or other submerging and wetting is not reflected accurately regarding indicator which utilizes the above-mentioned cobalt salt, also it becomes difficult to leave history information of submerging and wetting, namely there was a problem which does not possess memory property.

[0007] As for this invention paying attention to this kind of problem, being something which you can do, place where it makes problem to receive humidity or other influence of periphery is to offer (Namely it possesses memory property.) water indicator whose it is possible and to leave history information submerging and wetting of difficult securely, and ink composition for water indicator which is utilized in production of this water indicator.

[0008] Under this kind of technological background, replacing this inventor etc to the above-mentioned cobalt salt, you tried application of water soluble dye. While repeating various experiments, you inspected relationship between particle diameter and color concentration of namely, water soluble dye in detail place, color concentration of this water soluble dye particle is low when particle diameter is wavelength or more of the visible light, we have possessed characteristic which become high concentration when it disperses in equal parts child condition which this dye disperses to under water, at same time if above-mentioned dispersed state is kept, the color concentration looked at that it is difficult to receive humidity or other influence and started coming out.

[0009] This invention is something which is completed on basis



たものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る発明は、水分に触れたことを色変化により表示する水分インジケータを前提とし、高分子結着剤とこの高分子結着剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子とを主成分とした被膜を支持体上に具備することを特徴とするものである。

【0011】この請求項1記載の発明に係る水分インジケータにおいては、このインジケータが水分と接触しない限り被膜内の水溶性染料粒子の分散状態は初期状態に保持されるため上記被膜の色は低濃度を呈すると共に、大気中の湿度や温度等が上記被膜に作用しても被膜内の水溶性染料粒子が分子状に分散されるまでには至らないため周囲における湿度等の影響を受け難い利点を有している。

【0012】一方、このインジケータを取付けた精密電子機器等が水没したり水濡れ等した場合、高分子結着剤中に分散された有機若しくは無機フィラーの作用により被膜内への水分の侵入が促進され、かつ、侵入した水分により被膜内の水溶性染料粒子が溶解し分子状に分散されてその濃度が高くなると共に、水和反応により水溶性染料の発色若しくは高濃度変化が起こるため上記被膜の色は高濃度となる。そして、この濃度変化後において周囲の乾燥状態が変化しても分子状に分散された水溶性染料の分散状態は保持され、かつ、被膜内に侵入した水分は上記有機若しくは無機フィラーの作用により吸着されて蒸発され難いため被膜の色は高濃度のまま維持される。

【0013】従って、請求項1記載の発明に係る水分インジケータは、コバルト塩が適用されている従来の水分インジケータに較べて周囲における湿度等の影響を受け難く、かつ、精密電子機器等の水没や水濡れ等の事実を正確に反映すると共に、その履歴情報を残すことも可能となる利点を有している。

【0014】尚、被膜内に分散される上記水溶性染料粒子についてはその粒径が可視光線の波長以上であること

of this kind of discovery.

[0010]

[Means to Solve the Problems] It is something which designates that coating which as main component designates water soluble dye particle where invention which relates to namely, Claim 1 designates moisture indicator which indicates fact that it touches to the moisture with color change as premise, possesses particle diameter of wavelength or more of the polymer adhesive and organic or inorganic filler and visible light which are respectively dispersed to this polymer binding resident in inside is possessed on support as feature.

[0011] Relates to invention which is stated in this Claim 1 regarding the moisture indicator which, If this indicator does not contact with moisture, as for dispersed state of the water soluble dye particle inside coating because it is kept in initial state, as for color of above-mentioned coating low concentration is displayed as, humidity and temperature etc in atmosphere operating above-mentioned coating, water soluble dye particle inside coating is dispersed to molecular until, because it does not reach, it has possessed benefit which is difficult to receive humidity or other influence in periphery.

[0012] On one hand, precision electronic equipment etc which installs this indicator submerges and/or wetting equally is when, water penetration to inside coating is promoted by action of organic or inorganic filler which are dispersed in polymer adhesive, at same time, the water soluble dye particle inside coating melts as with moisture which invaded and is dispersed to molecular and concentration becomes high, because coloration of water soluble dye or high concentration change happens with hydration reaction color of the above-mentioned coating becomes high concentration. dry state of periphery changing and, in after this density variation, dispersed state of the water soluble dye which is dispersed to molecular is kept, at same time, as for moisture which invaded inside coating being adsorbed by the above-mentioned organic, or action of inorganic filler because it is difficult to evaporate, color of coating is maintained while it is a high concentration.

[0013] Therefore, as for water indicator which relates to invention which is stated in Claim 1, as it is difficult to receive humidity or other influence in periphery in comparison with conventional water indicator where cobalt salt is applied, at same time, precision electronic equipment or other submerging and wetting or other fact accurately reflects, it has possessed benefit where also it becomes possible to leave history information.

[0014] Furthermore fact that particle diameter is wavelength or more of visible light concerning above-mentioned water soluble

を要するが、実用的には0.5  $\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有すれば十分であり、また、高分子結着剤中に均一に分散されるためには10.0  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有することが望ましい。請求項2に係る発明はこのような技術的理由に基づいてなされている。

【0015】すなわち、請求項2に係る発明は、請求項1記載の発明に係る水分インジケータを前提とし、上記水溶性染料粒子の平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$ ～10.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

【0016】そして、これ等請求項1～2に係る発明において適用できる上記水溶性染料としては、その粒径が可視光線の波長以上であり、かつ、水溶性でしかも非水系溶剤に難溶性又は不溶性の染料であれば任意である。例えば、スルホン酸基等水溶性基を有するアゾ基を主体とした直線状の構造を持つ水溶性染料、オキシ、カルボキシ、スルホン酸基等の酸性基を持つ水溶性染料、上記酸性基を含まず水溶液中で陽イオンになり、芳香族に置換した第一級、第二級、又は、第三級アミンが塩酸等の酸成分と塩を形成する水溶性染料等が挙げられる。

【0017】具体的には下記化学式(1)～(24)で示される水溶性染料を例示できるが、上記水溶性染料が例示されたこれ等染料に当然のことながら限定されるものではない。

【0018】

dye particle which is dispersed into coating is required, but if it possesses average particle diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  or greater in practical, it is a fully, in addition, in order to be dispersed to uniform in the polymer adhesive, it is desirable to possess average particle diameter of 10.0  $\mu\text{m}$  or less. Invention which relates to Claim 2 has done on basis of this kind of technical reason.

[0015] Invention which relates to namely, Claim 2 designates water indicator which relates to invention which is stated in Claim 1 as premise, it is something which designates that average particle diameter of above-mentioned water soluble dye particle is 0.5  $\mu\text{m}$  to 10.0  $\mu\text{m}$  as feature.

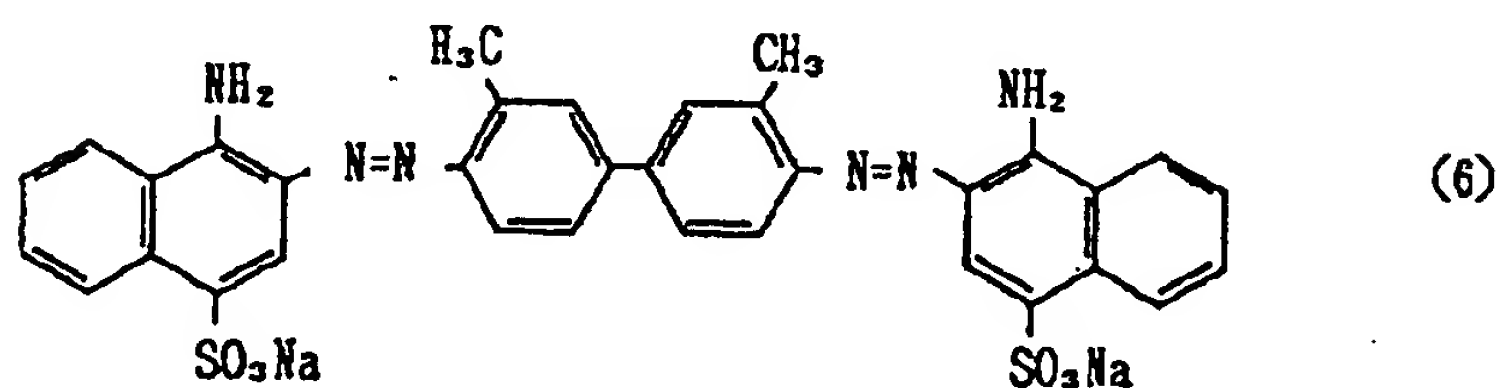
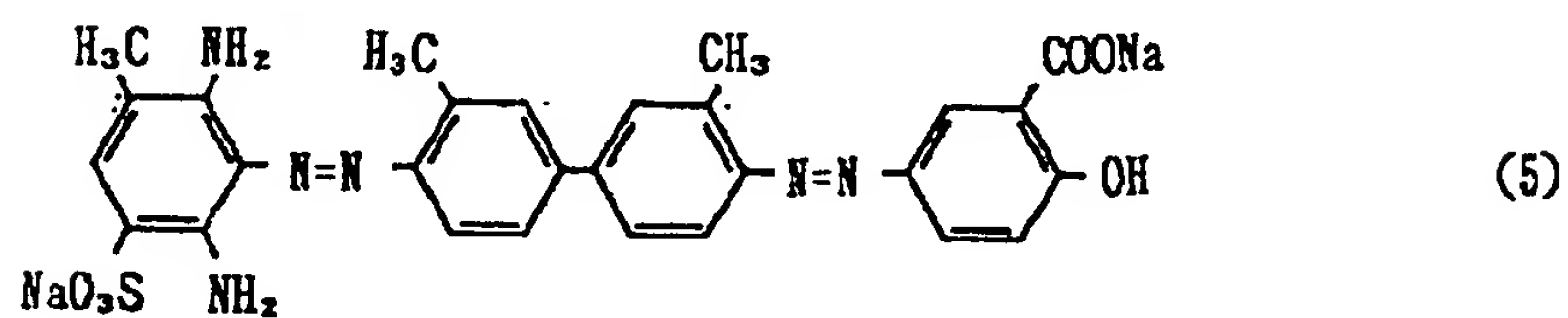
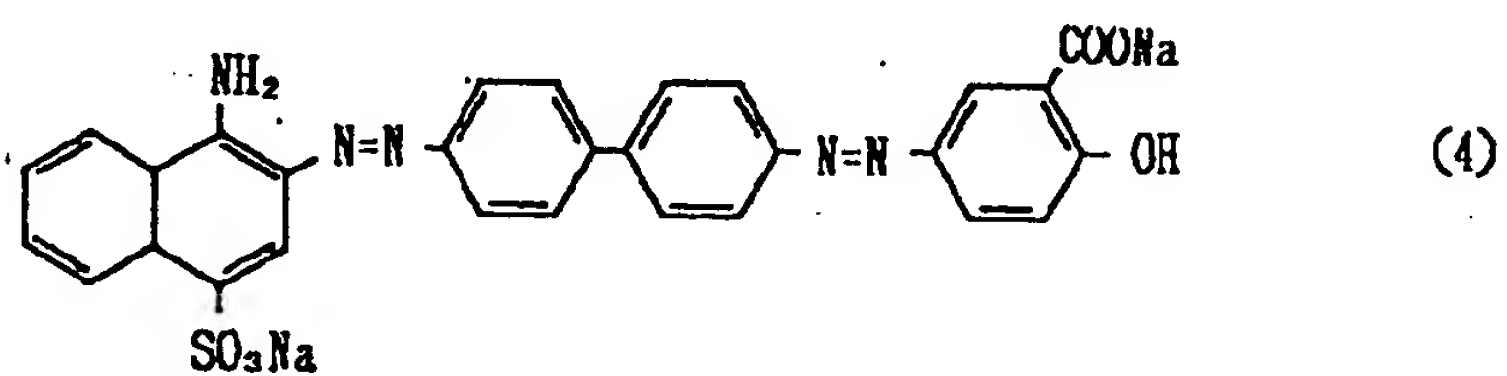
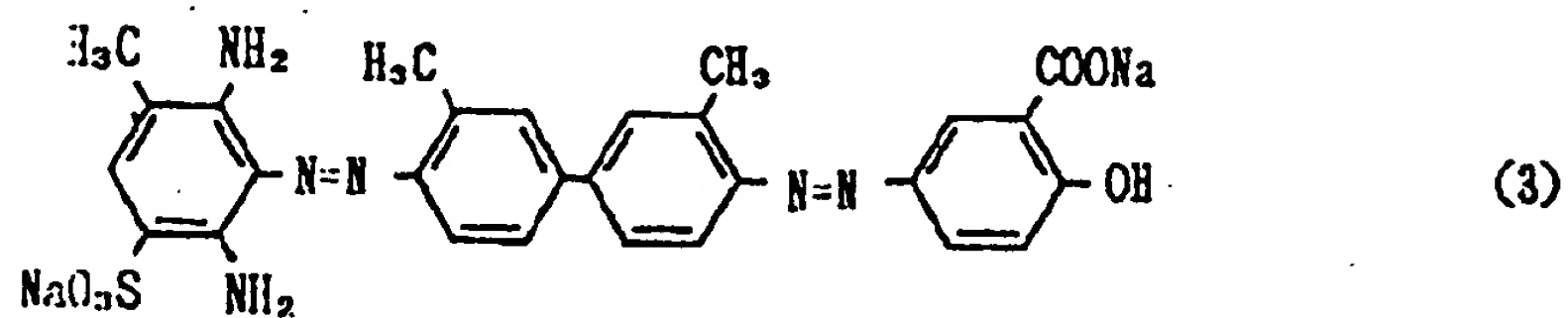
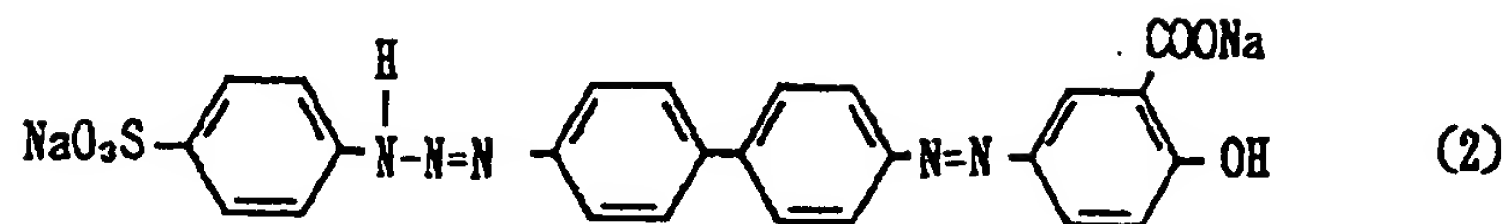
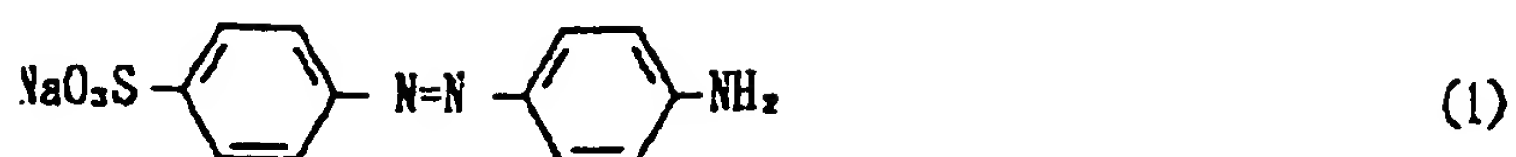
[0016] Particle diameter is wavelength or more of visible light as above-mentioned water soluble dye which can be applied and, at time of inventing which relates to these Claim 1 to 2, at same time, if with water solubility furthermore is poorly soluble or the insoluble dye in nonaqueous solvent, it is a option. water-soluble group it does not include water soluble dye, have oxy, carboxy and the sulfonic acid group or other acidic group water soluble dye and above-mentioned acidic group which such as for example sulfonic acid group have structure of straight line which designates azo group which as the main component possesses in aqueous solution becomes cation, hydrochloric acid or other acid component and the water soluble dye etc which forms salt it can list primary, secondary, the or tertiary amine which are substituted in aromatic.

[0017] Water soluble dye which is shown concretely with below mentioned Chemical Formula (1) to (24) can be illustrated, but in these dye where above-mentioned water soluble dye was illustrated obvious thing it is not something which is limited

[0018]

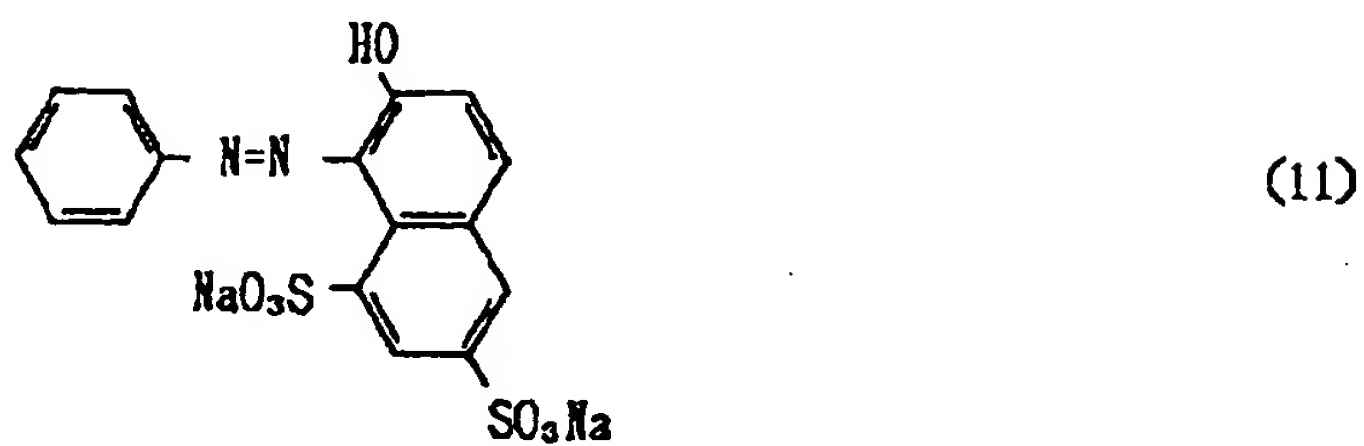
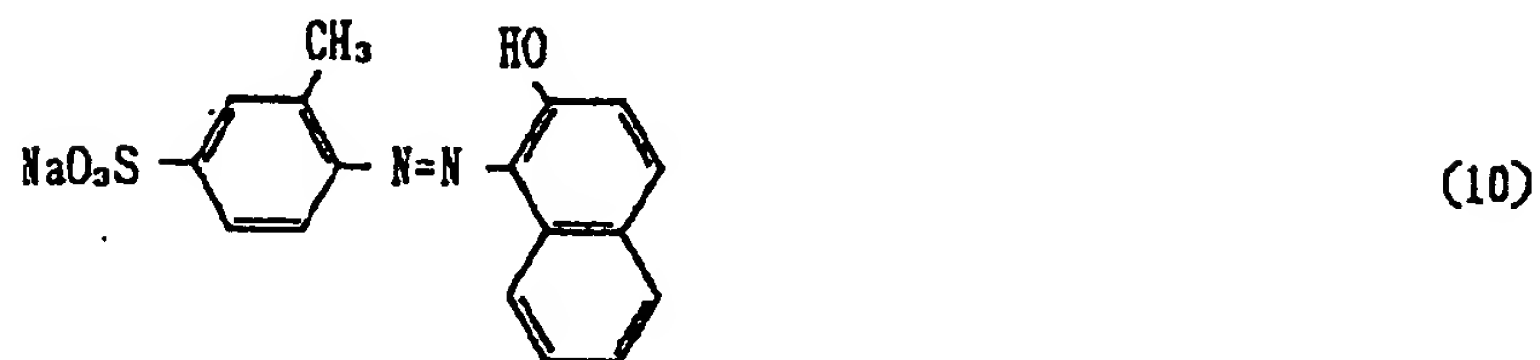
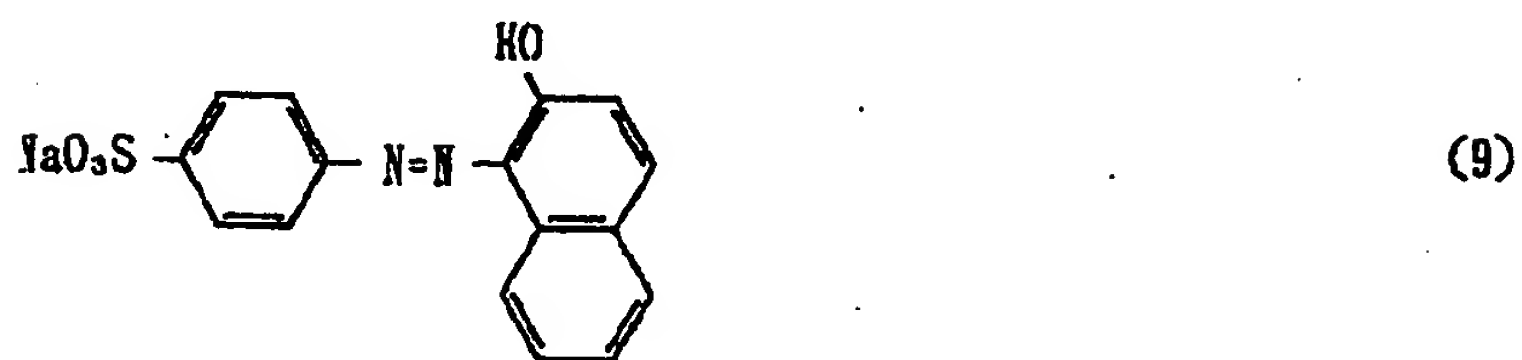
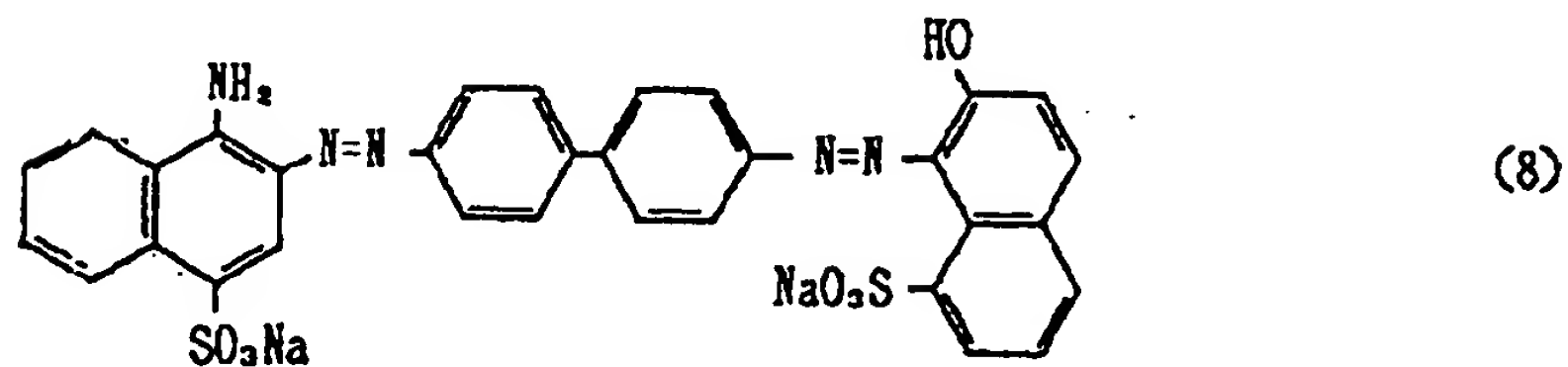
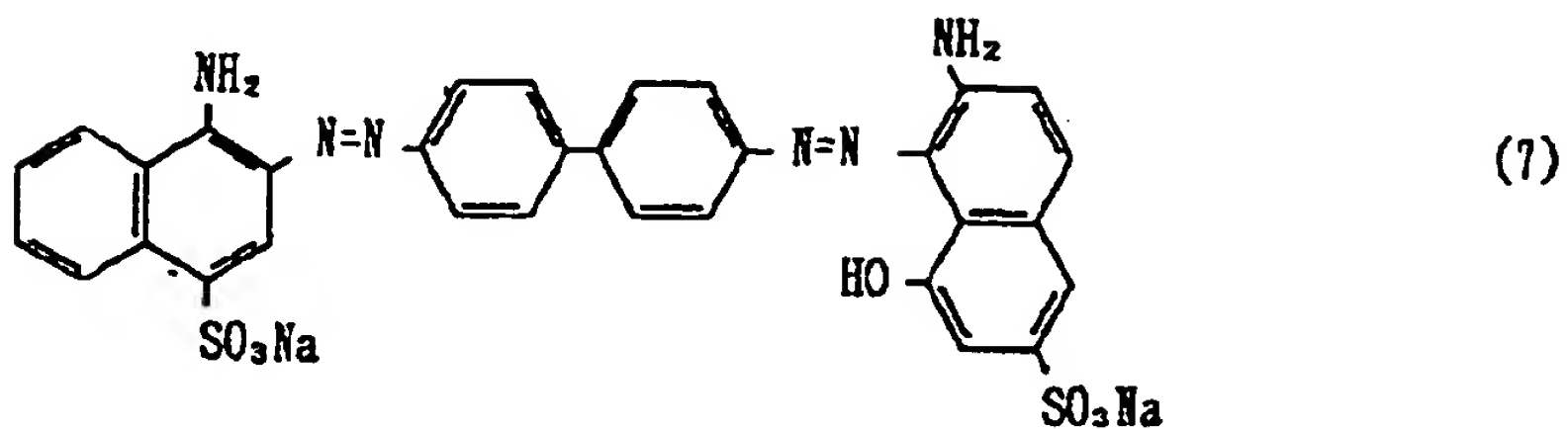
【化 1】

[Chemical Formula 1]



[化 2]

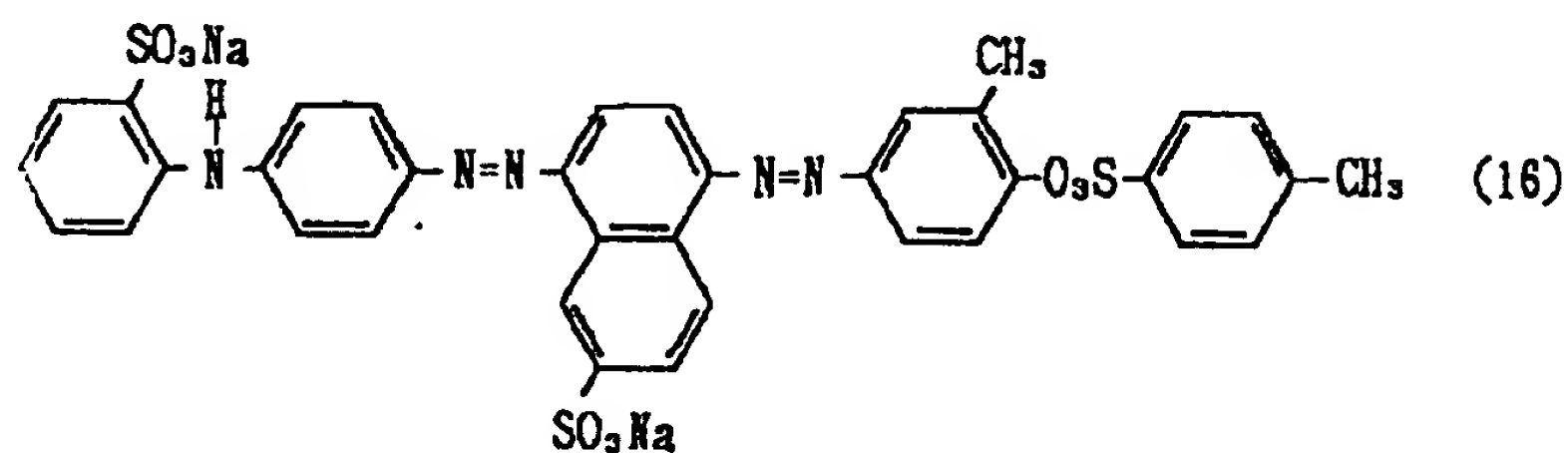
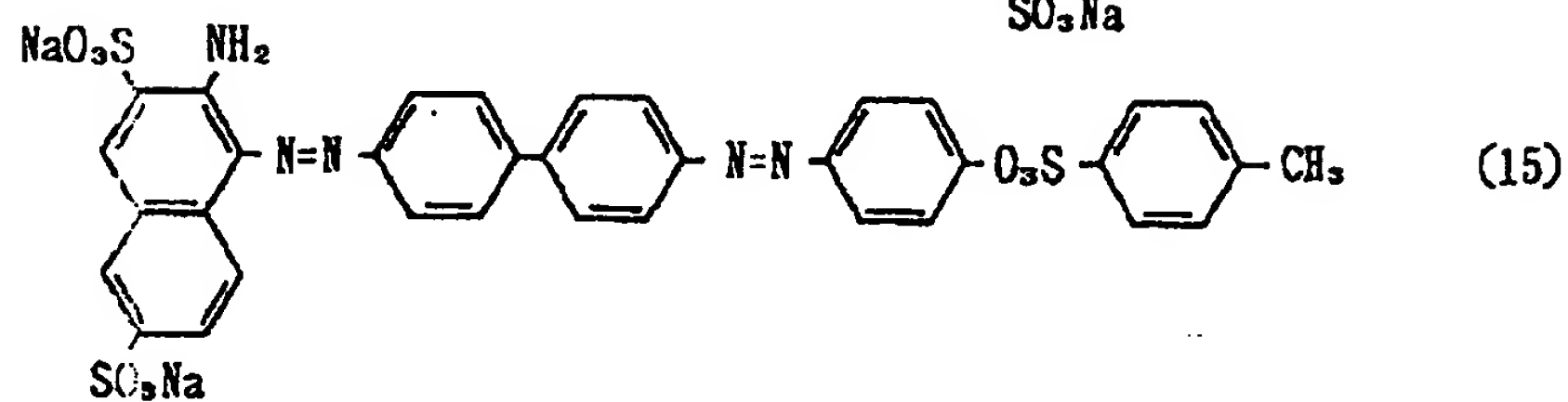
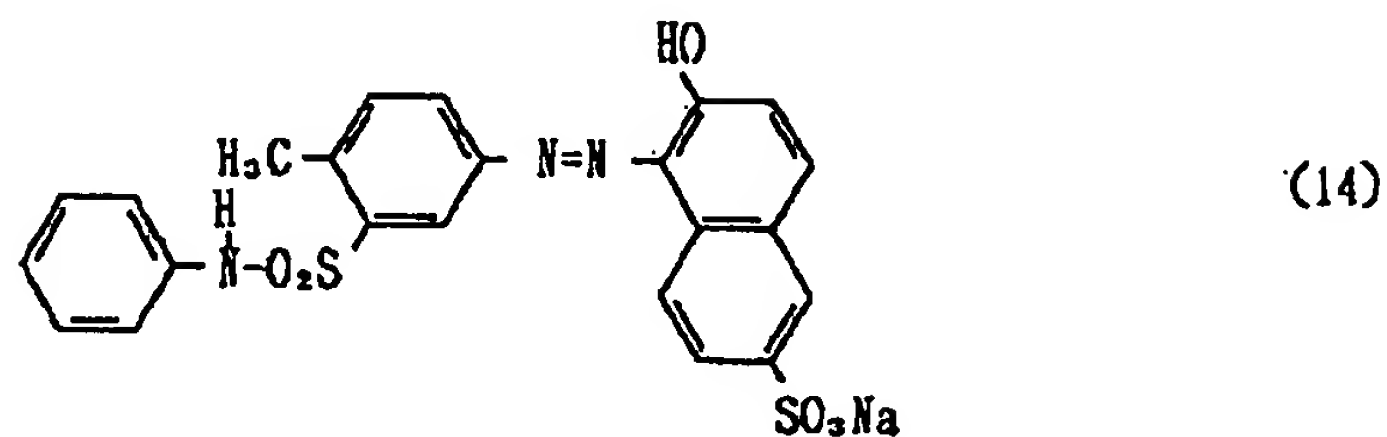
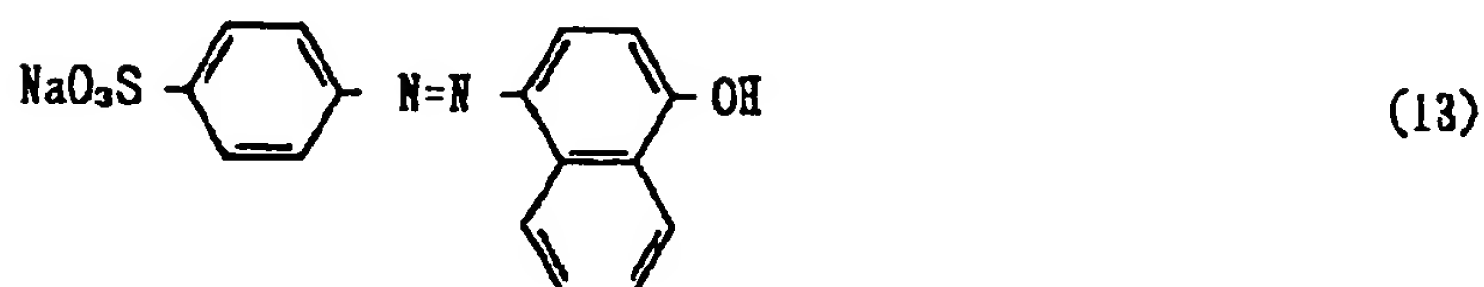
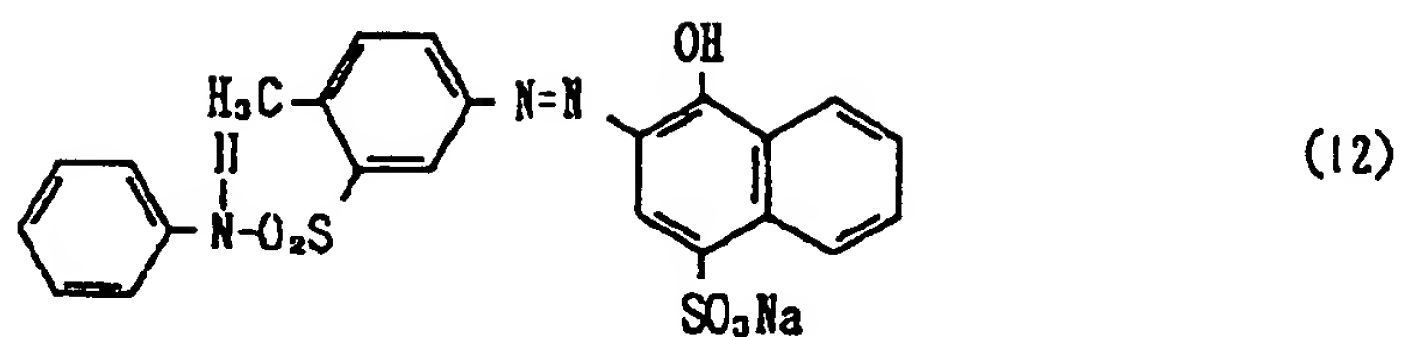
[Chemical Formula 2]





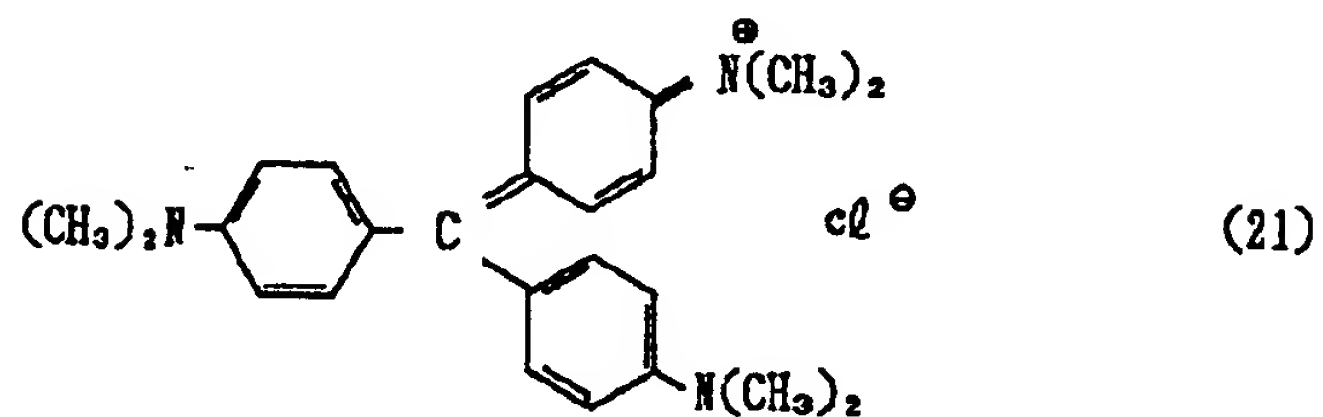
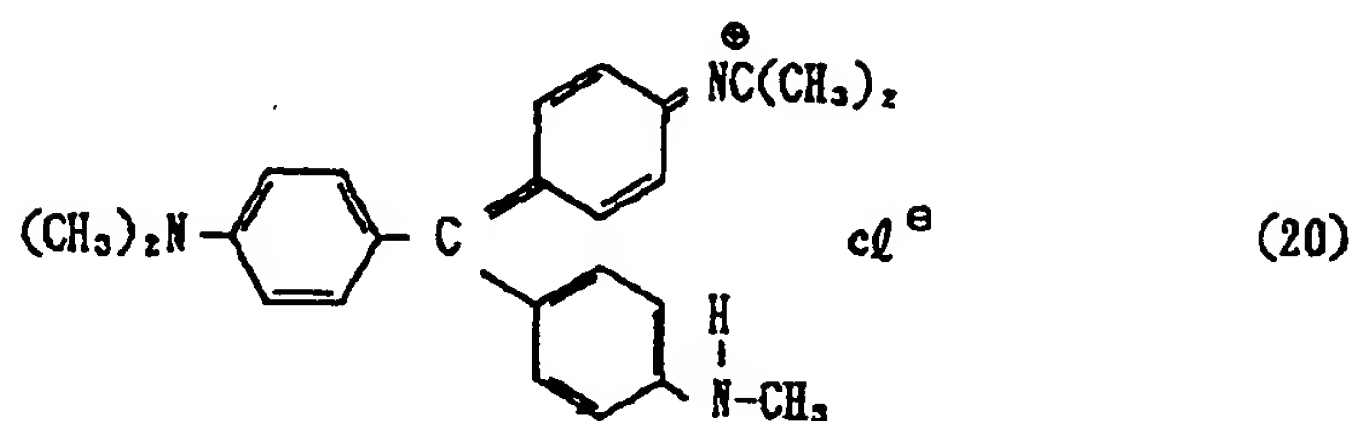
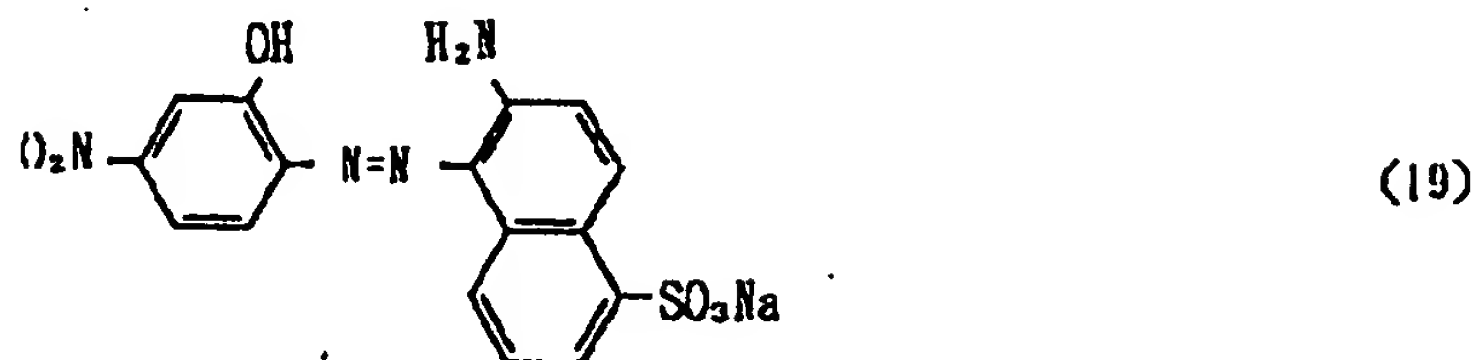
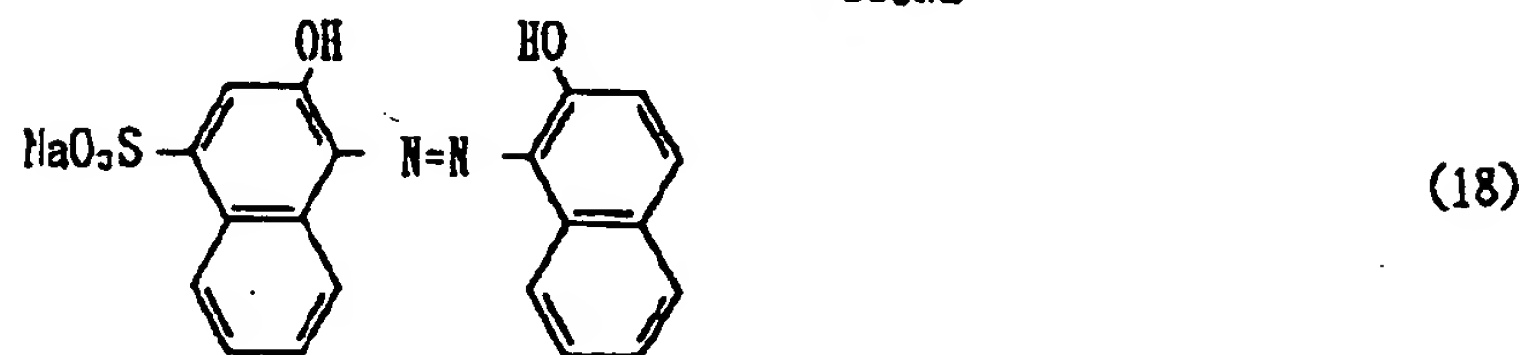
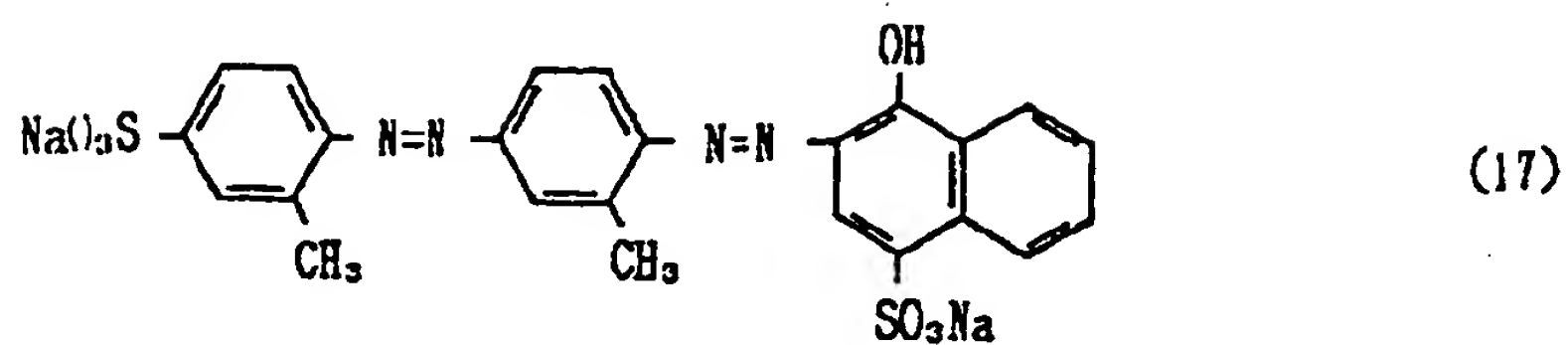
【化 3】

[Chemical Formula 3]



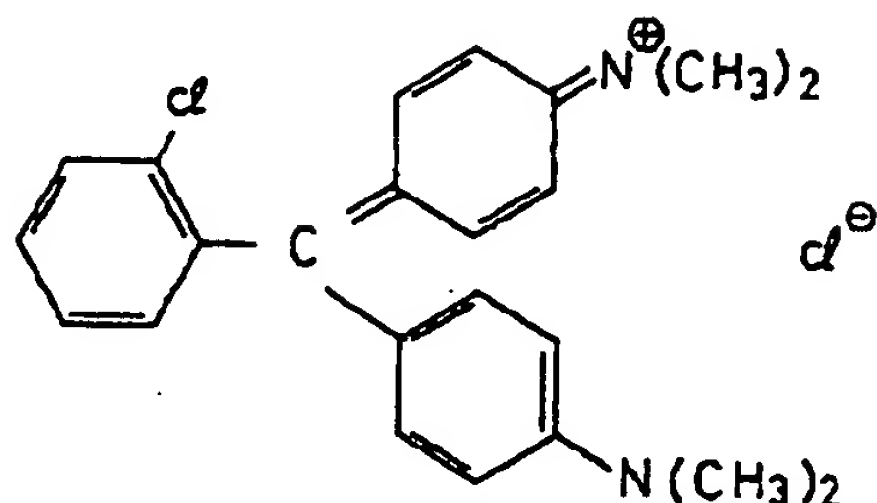
【化 4】

[Chemical Formula 4]

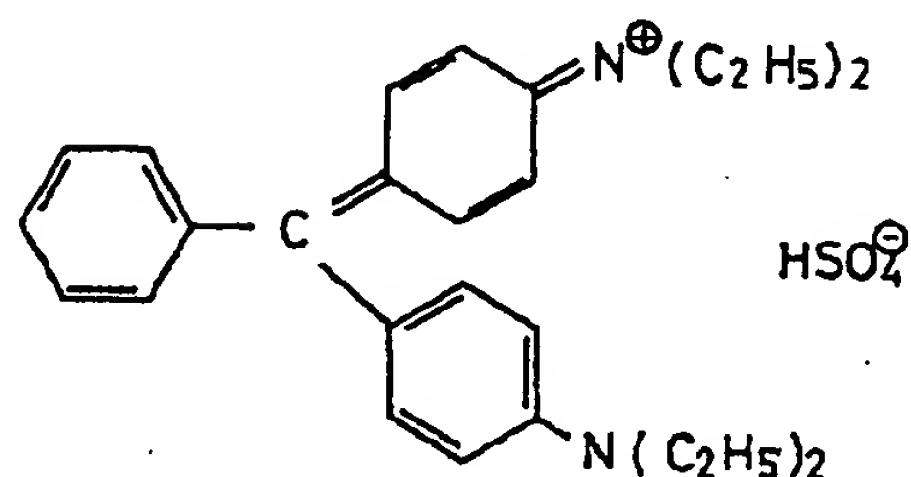


【化5】

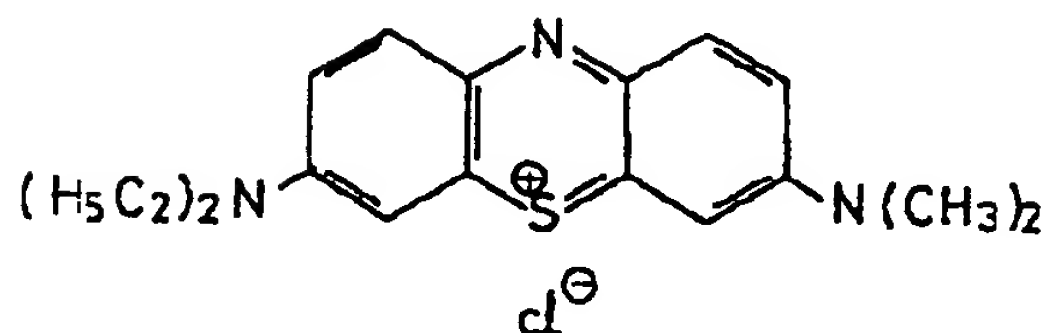
[Chemical Formula 5]



(22)



(23)



(24)

次に、この技術的手段において上記有機又は無機フィラーは、被膜を多孔質構造に形成し、かつ、被膜内への水分の侵入を促進して上記水溶性染料と水分との接触を促進させると共に、被膜内に侵入した水分を吸着して水分の蒸発を抑制させる作用をするものである。このため、上記有機又は無機フィラーとしては親水性を有することが望ましく、具体的には、デンプン、カオリン、タルク、微粉末セルロース、珪酸アルミニウム、酸化珪素、炭酸カルシウム、及び、酸化チタン等が適用できる。但し、これ等材料例が本発明を限定するものではない。

【0019】また、高分子結着剤は、水溶性高分子、有機又は無機フィラーを支持体上に固着するために適用されるもので、有機溶剤に可溶な熱可塑性樹脂なら任意な材料が使用できる。以下、具体例を示すが、これ等材料

As next, above-mentioned organic or inorganic filler forms coating in porous structure in this technical means, at same time, promoting water penetration to inside coating, promotes contact with above-mentioned water soluble dye and moisture, the moisture which invaded inside coating adsorbing, it is something which does action which controls evaporation of moisture. Because of this, it is desirable, concretely, can apply starch, the kaolin, talc, fine powder cellulose, aluminum silicate, silicon oxide, calcium carbonate, the and titanium dioxide etc to possess hydrophilicity, as above-mentioned organic or inorganic filler. However, it is not something where these material examples limit the invention.

[0019] In addition, if as for polymer adhesive, water soluble polymer and organic or inorganic filler being something which is applied in order to become fixed on support, in the organic solvent soluble thermoplastic resin option you can use material.

例が本発明を限定するものではない。すなわち、この技術的手段に適用できる高分子結着剤としては、ポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルとポリメタクリル酸アルキル（但しアルキル基の炭素数は2～6）の共重合体等のアクリル系樹脂；ポリスチレン；ポリアミド樹脂；ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリアセタール系樹脂；ポリウレタン樹脂；エポキシ樹脂；石油系樹脂；メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロース等のセルロース誘導体等が利用できる。

【0020】また、上記有機又は無機フィラーや水溶性染料粒子が高分子結着剤中に分散された被膜を支持する支持体としては、例えば、紙、合成紙、不織布、合成樹脂フィルム等が利用できる。

【0021】次に、請求項3～4に係る発明は、請求項1～2記載の発明に係る水分インジケータの製造に利用される水分インジケータ用インキ組成物に関する。

【0022】すなわち、請求項3に係る発明は、請求項1又は2記載の発明に係る水分インジケータの製造に使用される水分インジケータ用インキ組成物を前提とし、非水系溶剤と、この非水系溶剤中に溶解された高分子結着剤と、上記非水系溶剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子を含有することを特徴とし、また、請求項4に係る発明は、請求項3記載の発明に係る水分インジケータ用インキ組成物を前提とし、水溶性染料粒子の平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$ ～10.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

【0023】これ等請求項3又は4に係る発明において適用される非水系溶剤としては、上記水溶性染料粒子及び有機又は無機フィラー、特に、高分子結着剤を溶解させることを要する。具体的には、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル類、ケトン類、及び、アルコール類等が利用でき、かつ、これ等溶剤を複数混合して適用してもよい。

【0024】尚、この非水系溶剤は上記支持体への塗布適性又は印刷適性を考慮してインキ組成物中に適量混合すればよい。また、上記高分子結着剤の配合割合は水溶性染料粒子1重量部に対して10～50重量部、また、

Below, embodiment is shown, but it is not something where these material examples limit this invention. polyester resin; polyvinyl chloride and vinyl chloride - vinyl acetate copolymer or other vinyl chloride resin; copolymer or other acrylic resin; polystyrene of polymethylmethacrylate, the poly ethyl methacrylate, poly butyl methacrylate, methyl methacrylate and poly alkyl methacrylate (However as for carbon number of alkyl group 2 to 6); polyamide resin; poly vinyl butyral and polyvinyl acetal or other polyacetal resin; polyurethane resin; epoxy resin; petroleum type resin; it can utilize the methylcellulose, ethyl cellulose, acetylcellulose, cellulose acetate butanoate and nitrocellulose or other cellulose derivative etc as the polymer adhesive which can be applied to this technical means of namely,.

[0020] In addition, it can utilize for example paper, synthetic paper, nonwoven fabric and the synthetic resin film etc as support which supports coating where the above-mentioned organic or inorganic filler and water soluble dye particle are dispersed to polymer binding resident in inside.

[0021] Next, invention which relates to Claim 3 to 4 regards ink composition for the water indicator which is utilized in production of water indicator which relates to invention which is stated in Claim 1 to 2.

[0022] Relates to namely, Claim 3 as for invention which, ink composition for moisture indicator which is used for production of moisture indicator which relates to invention which is stated in Claim 1 or 2 premise to do, nonaqueous solvent, is melted in this nonaqueous solvent polymer binder which, It designates that water soluble dye particle which possesses particle diameter of wavelength or more of the organic or inorganic filler and visible light which are dispersed in the above-mentioned nonaqueous solvent respectively is contained as feature, in addition, invention which relates to Claim 4 designates the ink composition for moisture indicator which relates to invention which is stated in the Claim 3 as premise, it is something which designates that the average particle diameter of water soluble dye particle is 0.5  $\mu\text{m}$  to 10.0  $\mu\text{m}$  as feature.

[0023] Above-mentioned water soluble dye particle and organic or inorganic filler, especially, fact that the polymer adhesive is melted is required as nonaqueous solvent which is applied at time of inventing which relates to these Claim 3 or 4. Concretely, be able to utilize aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, esters, the ketones, and alcohols etc, at same time, plural mixing these solvent, it is possible to apply.

[0024] If furthermore this nonaqueous solvent considering applicability or printing applicability to the above-mentioned support, in ink composition suitable amount it should have mixed. In addition, as for proportion of above-mentioned

上記有機又は無機フィラーの配合割合は水溶性染料粒子1重量部に対して50～100重量部が望ましい。

【0025】尚、上記支持体上への被膜の形成方法としては、印刷法（例えば、グラビア印刷をはじめとする凹版印刷、オフセット印刷をはじめとする平版印刷、凸版印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷をはじめとする孔版印刷等）、コーティング法（例えば、ロールコーティング、グラビアコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ベタコーティング等）等が利用できる。

【0026】

【作用】請求項1～2記載の発明に係る水分インジケータによれば、高分子結着剤とこの高分子結着剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子とを主成分とした被膜を支持体上に具備しており、この水分インジケータが水分と接触しない限り被膜内の水溶性染料粒子の分散状態は初期状態に保持されるため上記被膜の色は低濃度を呈すると共に、大気中の湿度や温度等が上記被膜に作用しても被膜内の水溶性染料粒子が分子状に分散されるまでには至らないため周囲における湿度等の影響を受け難い。

【0027】一方、この水分インジケータを取付けた精密電子機器等が水没したり水濡れ等した場合、高分子結着剤中に分散された有機若しくは無機フィラーの作用により被膜内への水分の侵入が促進され、かつ、侵入した水分により被膜内の水溶性染料粒子が溶解し分子状に分散されてその濃度が高くなると共に、水和反応により水溶性染料の発色若しくは高濃度変化が起こるため上記被膜の色は高濃度となる。しかも、この濃度変化後において周囲の乾燥状態が変化しても分子状に分散された水溶性染料の分散状態は保持され、かつ、被膜内に侵入した水分は上記有機若しくは無機フィラーの作用により吸着されて蒸発され難いため被膜の色を高濃度のまま維持させることが可能となる。

【0028】また、請求項3～4記載の発明に係る水分

polymer adhesive vis-a-vis the water soluble dye particle 1 part by weight 10 to 50 parts by weight, in addition, as for proportion of the above-mentioned organic or inorganic filler 50 to 100 parts by weight is desirable vis-a-vis water soluble dye particle 1 part by weight.

[0025] Furthermore printing method (Begin for example gravure printing such as intaglio printing, planographic printing which begins offset printing and begins relief printing, flexographic printing and screen printing stencil which), it can utilize coating method (Such as for example roll coating, gravure coating, spray coating, dip coating and screen tint coating) etc as formation method of coating to on above-mentioned support.

[0026]

[Work or Operations of the Invention] In moisture indicator which relates to invention which is stated in the Claim 1 to 2 we depend, Possessing coating which as main component designate water soluble dye particle which possesses particle diameter of wavelength or more of polymer adhesive and organic or the inorganic filler and visible light which are respectively dispersed to this polymer binding resident in inside on support, to be, If this moisture indicator does not contact with moisture, as for dispersed state of the water soluble dye particle inside coating because it is kept in initial state, as for color of above-mentioned coating as low concentration is displayed, humidity and the temperature etc in atmosphere operating above-mentioned coating, the water soluble dye particle inside coating is dispersed to molecular until, because it does not reach, it is difficult to receive humidity or other influence in the periphery.

[0027] On one hand, precision electronic equipment etc which installs this moisture indicator submerges and/or wets equally when, water penetration to inside coating is promoted by action of organic or inorganic filler which are dispersed in polymer adhesive, at same time, the water soluble dye particle inside coating melts as with moisture which invaded and is dispersed to molecular and concentration becomes high, because coloration of water soluble dye or high concentration change happens with hydration reaction color of the above-mentioned coating becomes high concentration. Furthermore, in after this density variation, dry state of periphery changing, the dispersed state of water soluble dye which is dispersed to molecular is kept at the same time, it becomes possible as for moisture which invaded inside the coating being adsorbed by above-mentioned organic, or action of inorganic filler because it is difficult to evaporate, color of coating while it is a high concentration to maintain.

[0028] In addition, In ink composition for moisture indicator w



インジケータ用インキ組成物によれば、非水系溶剤と、この非水系溶剤中に溶解された高分子結着剤と、上記非水系溶剤中にそれぞれ分散された有機若しくは無機フィラーと可視光線の波長以上の粒径を有する水溶性染料粒子を含有しているため、このインキ組成物を用いて印刷法若しくはコーティング法にて支持体上に被膜を形成することにより請求項 1～2 に係る水分インジケータを簡便に製造することが可能となる。

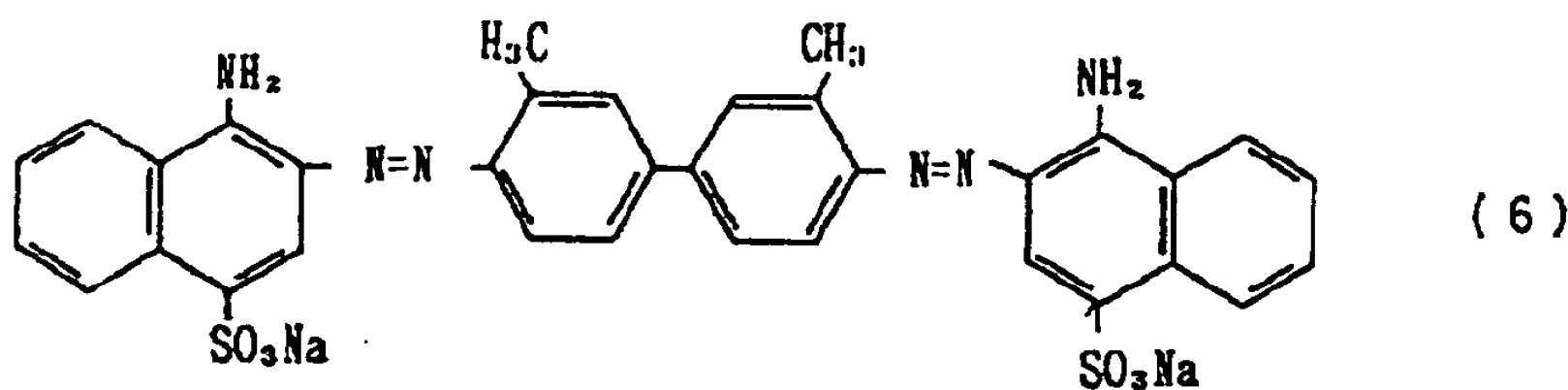
【0029】

【実施例】 以下、図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明する。

【0030】 【実施例 1】 この実施例に係る水分インジケータ 10 は、図 1～図 2 に示すように厚さ 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム [東洋紡績 (株) 社製; 商品名 E5001] 1 と、このフィルム 1 の略中央部に設けられた淡赤色の被膜 2 とでその主要部が構成されている。そして、この被膜 2 は、ポリエステル系樹脂 [東洋紡績 (株) 社製; 商品名 バイロン 300] から成る高分子結着剤 21 と、この高分子結着剤 21 中にそれぞれ均一に分散された下記化学式 (6) で表される水溶性染料の粒子 (平均粒径 1.2  $\mu$ m) 22 及び酸化チタン粉末 23 とを主成分として構成されているものである。

【0031】

【化 6】



尚、この水分インジケータ 10 は、下記組成のインキ組成物を分散機 (ペイントコンディショナー) で 30 分間粉碎分散して染料粒子の平均粒径を 1.2  $\mu$ m とした後、100  $\mu$ m 版線のグラビアベタ版によりフィルム 1 上にグラビア印刷して製造したものである。

【0032】

(水分インジケータ用インキ組成物)

high relates to invention which is stated in Claim 3 to 4 we depend, nonaqueous solvent, Is melted in this nonaqueous solvent polymer binder which, Because water soluble dye particle which possesses particle diameter of wavelength or more of organic or inorganic filler and visible light which are dispersed in above-mentioned nonaqueous solvent respectively is contained, it becomes possible to produce the moisture indicator which relates to Claim 1 to 2 by with printing method or coating method forming coating on support making use of this ink composition simply.

[0029]

[Working Example(s)] Below, referring to drawing, you explain in detail concerning the Working Example of this invention.

[0030] [Working Example 1] As for water indicator 10 which relates to this Working Example, way it shows in the Figure 1 to Figure 2, with polyethylene terephthalate film [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) supplied; tradename E5001] 1 of thickness 100  $\mu$ m and coating 2 of light red color which is provided in approximate center of this film 1 syntactic head is formed. And, this coating 2 particle (average particle diameter 1.2  $\mu$ m) 22 and titanium dioxide powder 23 of water soluble dye which is displayed with below-mentioned Chemical Formula (6) which respectively is dispersed to uniform in polymer adhesive 21 and this polymer adhesive 21 which consist of the polyester resin [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) supplied; tradename Vylon 300] is something which is constituted as main component.

[0031]

[Chemical Formula 6]

Furthermore this moisture indicator 10, 30-minute powder fragment dispersing ink composition of the below-mentioned composition with dispersing machine (paint conditioner), after designating average particle diameter of the dye particle as 1.2  $\mu$ m, gravure printing doing on film 1 with gravure screen tint plate of the 100  $\mu$ m edition line, is something which it produces.

[0032]

(ink composition for water indicator)

化学式(6)で示される水溶性染料粒子  
1重量部

酸化チタン  
80重量部

ポリエステル系樹脂  
40重量部

トルエン  
80重量部

尚、上記水分インジケータ10の被膜2の光学反射濃度を測定したところ、0.38であった。そして、この水分インジケータ10を50℃、90% R. H. の高温多湿雰囲気中に48時間保存した後上記被膜2の光学反射濃度を測定したところ、その数値は保存前と同様であり、温度・湿度の影響を受け難いことが確認できた。

【0033】次に、上記被膜2上に数滴の水を滴下したところ、瞬時に被膜2は濃赤色に変化した。そして、この変色部位の光学反射濃度を測定したところ0.85であった。

【0034】続いて、上記変色した水分インジケータ10をオープン中で60℃、24時間の乾燥処理を行った後、その光学反射濃度を測定したところ、測定された数値は乾燥処理前と同様0.85であった。

【0035】【実施例2】この実施例に係る水分インジケータは、実施例1に係る水分インジケータ10と同様に図1～図2に示すように厚さ250μmのポリ塩化ビニルフィルム【三菱樹脂(株)社製；商品名C-4020】1と、このフィルム1の略中央部に設けられた淡青色の被膜2とでその主要部が構成されている。そして、この被膜2は、ポリエステル系樹脂【東洋紡績(株)社製；商品名パイロン300】から成る高分子結着剤21と、この高分子結着剤21中にそれぞれ均一に分散された下記化学式(25)で表される水溶性染料の粒子(平均粒径0.7μm)22及び微粉末セルロース23とを主成分として構成されているものである。

【0036】

It is shown with Chemical Formula (6) water soluble dye particle  
1 part by weight

Titanium dioxide  
80 parts by weight

Polyester resin  
40 parts by weight

Toluene  
80 parts by weight

Furthermore when optical reflection concentration of coating 2 of above-mentioned moisture indicator 10 was measured, it was a 0.38. And, this moisture indicator 10 in heat and humidity atmosphere of 50 °C and 90 % R.H. 48-hour after retaining, when optical reflection concentration of above-mentioned coating 2 was measured, numerical value was similar to before retaining, you could verify that it is difficult to receive influence of temperature \* humidity.

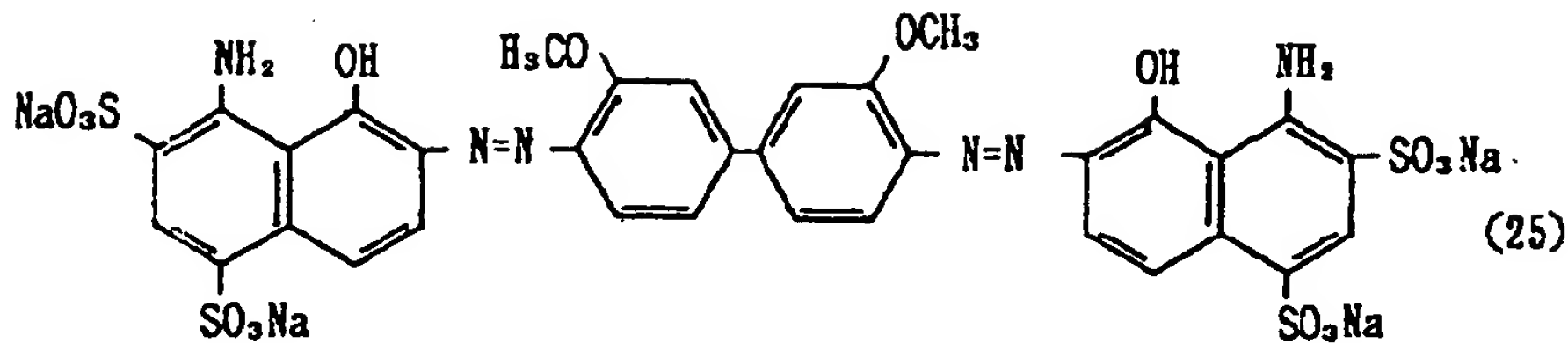
[0033] Next, when water of several drops is dripped on above-mentioned coating 2, coating 2 changed instantaneously in deep red. And, when optical reflection concentration of this strange colored part was measured it was a 0.85.

[0034] Consequently, description above water indicator 10 which changes color after doing drying of 60 °C and 24 hours in oven, when the optical reflection concentration was measured, numerical value which was measured was similar 0.85 to before drying.

[0035] [Working Example 2] As for water indicator which relates to this Working Example, way it shows in same way as water indicator 10 which relates to Working Example 1 in Figure 1 to Figure 2, the polyvinyl chloride film [Mitsubishi Plastics Inc. (DB 69-059-9725) supplied of thickness 250 μm; tradename C-4020] with 1 and coating 2 of the pale blue which is provided in approximate center of this film 1 syntactic head is formed. And, this coating 2 polyester resin [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) supplied; particle (average particle diameter 0.7 μm) 22 and fine powder cellulose 23 of water soluble dye which is displayed with below-mentioned Chemical Formula (25) which respectively is dispersed to uniform in polymer adhesive 21 and this polymer adhesive 21 which consist of the tradename Vylon 300] is something which is constituted as main component.

[0036]

【化 7】



尚、この水分インジケータ 10 は、下記組成のインキ組成物を分散機（三本ロールミル）で分散して染料粒子の平均粒径を 0.7  $\mu$ m とした後、270 メッシュ/インチのシルクスクリーンベタ版によりフィルム 1 上にスクリーン印刷して製造したものである。

【0037】

(水分インジケータ用インキ組成物)

化学式 (25) で示される水溶性染料粒子  
1 重量部

微粉末セルロース  
90 重量部

ポリエステル系樹脂  
20 重量部

芳香族炭化水素（シェル化学（株）製；#100）  
30 重量部

キシレン  
30 重量部

尚、上記水分インジケータ 10 の被膜 2 の光学反射濃度を測定したところ、0.31 であった。そして、この水分インジケータ 10 を 50 °C、90 % R. H. の高温多湿雰囲気中に 48 時間保存した後上記被膜 2 の光学反射濃度を測定したところ、その数値は保存前と同様であり、温度・湿度の影響を受けないことが確認できた。

【0038】次に、上記被膜 2 上に数滴の水を滴下したところ、瞬時に被膜 2 は濃赤色に変化した。そして、この変色部位の光学反射濃度を測定したところ 0.82 であった。

【0039】続いて、上記変色した水分インジケータ 10 をオーブン中で 60 °C、24 時間の乾燥処理を行った後、その光学反射濃度を測定したところ、測定された数値は乾燥処理前と同様 0.82 であった。

[Chemical Formula 7]

Furthermore this water indicator 10, dispersing ink composition of below-mentioned composition with dispersing machine (triple roll mill), after designating average particle diameter of dye particle as the 0.7  $\mu$ m, screen printing doing on film 1 with silk screen screen tint plate of 270 mesh /inch, is something which it produces.

[0037]

(ink composition for water indicator)

It is shown with Chemical Formula (25) water soluble dye particle  
1 part by weight

Fine powder cellulose  
90 parts by weight

Polyester resin  
20 parts by weight

Aromatic hydrocarbon (Shell Chemical, Ltd. make; #100)  
30 parts by weight

Xylene  
30 parts by weight

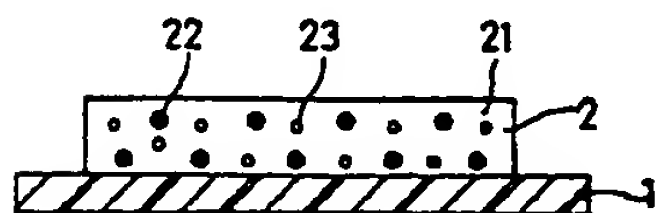
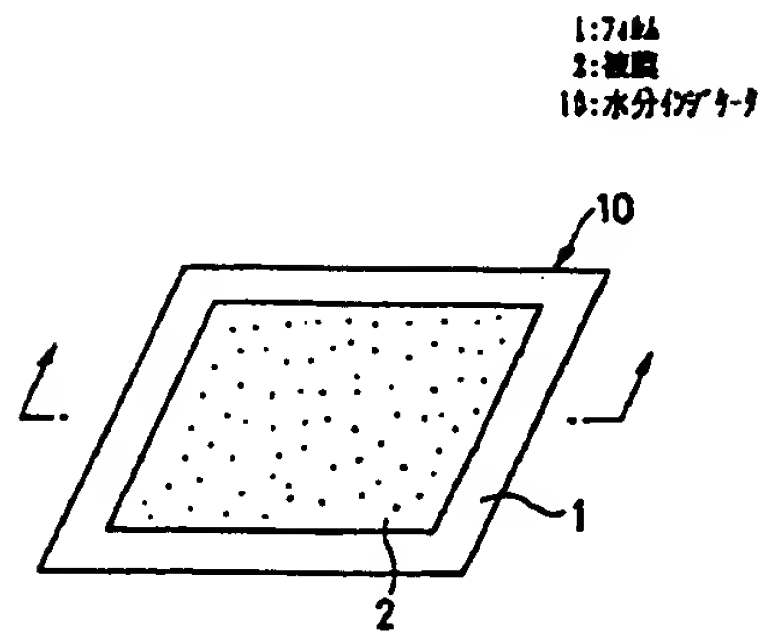
Furthermore when optical reflection concentration of coating 2 of above-mentioned moisture indicator 10 was measured, it was a 0.31. And, this moisture indicator 10 in heat and humidity atmosphere of 50 °C and 90 % R.H. 48-hour after retaining, when optical reflection concentration of above-mentioned coating 2 was measured, numerical value was similar to before retaining, you could verify that influence of temperature \* humidity is not received.

[0038] Next, when water of several drops is dripped on above-mentioned coating 2, coating 2 changed instantaneously in deep red. And, when optical reflection concentration of this strange colored part was measured it was a 0.82.

[0039] Consequently, numerical value which description above water indicator 10 which changes color after doing drying of 60 °C and 24 hours in the oven, measured optical reflection concentration and place, was measured was similar 0.82 to before

【図 1】

[Figure 1]



【図 2】

[Figure 2]